

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

Film No. E125

〔33〕

高分子化学 第17巻 第179号 (1960)

175

〔37〕 グリシジルエーテルおよびグリセリルエーテルを
中間体とする界面活性剤の研究第2報 アルキルグリシジルエーテルよりブロックポリマー
型非イオン性界面活性剤の合成

(1959年10月19日受理)

桑 村 常 彦*

要 旨 アルキル鎖長 $C_2 \sim C_{12}$ のアルキルグリシジルエーテルを、アルカリあるいは酸性触媒により重合させ、平均重合度 4~30 の低重合物を得た。低起泡性の非イオン活性剤を得る目的で、これらに酸化エチレンを逐次付加して、 $HO(CH_2CH_2O)_x-(CHCH_2O)_y-(CH_2CH_2O)_zH$ のような一般式のポリグリシジルエ

ーテルを疎水ベースとするブロックポリマーを合成した。ポリオキシエチレン含量 55% 以上のブロックポリマーのうち、疎水ベースの分子量 2500 以下で、かつ側鎖アルキル基が比較的短鎖のものは、一般に水によく溶解または分散して相当の表面張力低下能を有し、かつプロピレンオキシド-エチレンオキシド型活性剤に近い低起泡性を示した。疎水ベースのアルキル鎖長大で分子量が 2500~3000 以上の場合は、酸化エチレン高付加体でも水溶性に乏しく、その表面活性も劣っているが、水中で著しく膨潤する。

1. 結 言

ブロックポリマー型非イオン活性剤としては、ポリプロピレンオキシドを疎水ベース、ポリオキシエチレンを親水基とした製品について、すでに Vaughn らの詳しい研究¹⁾があり、また低起泡性を特徴とする新型活性剤として市販されている。また古川ら²⁾はフェニルグリシジルエーテルポリマーと酸化エチレンから水溶性のブロックポリマーを得たが、その表面活性にはみるべきものがないとしている。しかしアルキルグリシジルエーテル (AGE と略称する) からの誘導については報告がない。Vaughn らの研究とは別個に、以前筆者がエポキシ化合物の重合を取り扱った際、エチル GE のポリマーが低重合物でも水に不溶で、これに酸化エチレンを逐次付加することにより、水溶性のかなり表面活性を示す物質が得られることを知り、AGE ポリマーが界面活性剤の

疎水ベースとなることを認めた。

一方 AGE は現在工業的製造および利用がほとんど行なわれていないが、脂肪族アルコールとエピクロロヒドリンから比較的容易に得られるものであり、その利用途の広いことについても前報に述べたところである³⁾。ここでは AGE の活性剤への利用研究の一環として、これらから導かれるブロックポリマーの構造 (特に疎水基主鎖の重合度、側鎖アルキル鎖長) と諸性質の関係について知見を得る目的で、数種の AGE につき重合を試み、さらに酸化エチレン付加生成物を得て、これらの水溶性、表面活性などにつき概略の検討を行なった。

2. 実験とその結果

2.1 AGE の重合

重合に用いた AGE はすべて前報³⁾の方法により合成したもので、その種類と性状を第1表に示す。フェニル

第1表 原料アルキルグリシジルエーテルの性状

$\begin{array}{c} \text{ROCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \text{R} \end{array}$	沸 点 (°C/mmHg)	オキシラン酸素含量(%) ^{*1}		比 重 d_4^{20}	屈 折 率 n_D^{20}
		実 測	計 算		
C_2H_5-	126.5~127.5	15.3	15.6	0.9302	1.4035
$n-C_4H_9-$	74~75/26	12.1	12.3	0.9041	1.4198
$i-C_4H_{11}-$	72~73/14	10.9	11.1	0.8987	1.4200
2-エチルヘキシル	89.5~90.5/2	8.38	8.51	0.8862	1.4305
$n-C_8H_{17}-$	140~141.5/30	8.45	8.51	0.8787	1.4301
$n-C_{12}H_{25}-^{**}$	119~120/1.2	6.44	6.61	0.8688	1.4391

^{*1} エーテル-HCl 法 } を用いた。(前報³⁾ 参照)
氷酢酸-HBr 法

^{**} 融点 11.8~12.3°C (補正值)

* 群馬大学工学部(桐生市天神町1の221)

4/

[34]

桑 村

176

GE について重合の報告はあるが^{21,12}, AGE に関しては見出されないで、エポキシ化合物の重合に一般に用いられているアルカリ触媒と無水四塩化スズ、三フッ化ホウ素などの酸性触媒を用いて以下のごとく行なった。

2.1.1 アルカリ触媒による重合

a. 常圧無かきまぜ法 還流冷却器、防湿管をつけたフラスコ中で 2~5% の KOH 粉末を添加したモノマーを油浴により加熱する。100°C 付近で急激な反応が起り、著しい反応熱の発生とともに内容物は黄褐色ないし黒褐色となり、粘度を増してくる。さらに長時間加熱を続けて粘度増加が見られなくなって反応を終る。この方法では特に原料モノマーの純度が高い場合、反応開始時の温度の制御は困難である。

b. 常圧滴下かきまぜ法 防湿管、かきまぜ器、滴下漏斗および温度計を備えた三ツ口フラスコ中に少量(使用全量の 1/5 以下)のモノマーと KOH 粉末を入れ、

よくかきまぜつつ徐々に加熱する。発熱の始まったときに加熱浴を去り、残部のモノマーをきわめて徐々に(約 1 時間以上)滴下して、内容物温度を一定に保つよう調節する。この方法によればブチル以上の長鎖モノマーの場合には温度制御が可能であった。

c. 封管法 モノマーと触媒を封管に入れ、一定温度の油浴中で長時間加熱し、時おり激しくふりまぜて沈降した触媒を分散させる。

以上のようなアルカリ触媒法で得られるポリマーはいずれも黒褐色を呈しているが、ベンゼン溶液中で活性白土、活性炭を交互に用い脱色することにより、きわめてわずかな損失量(2% 以下)で淡黄色ないし淡褐色となる。精製ポリマーの平均重合度は氷点降下法(ベンゼン中)、ラスト法および OH% 測定法²¹により求めたが、いずれの方法によってもほぼ同じ結果を与えた。以上の結果を第 2 表に示す。表から主要な実験結果をあげてみる

第 2 表 塩基性触媒による AGE の重合

第2表 塩基性触媒によるAGLの重合

モノマー R	方法	重 合 条 件			加熱時間 (hr)	収率 (%)	平均分子量		備 考	合 成 号
		触 媒 種 類	使用量 (%)	加熱温度 (°C)			測定値 (重合度)	測定法		
C ₂ H ₅ -	(a)	KOH 粉末	5	110~140	30	85	805(8) 815(8)	R F	淡黄色高粘性液体	E-8B
		トリエチル アミン	3	80~140	50	—	—	—	重合物得られず	—
		KOH 粉末	5	120~140 150~160	6 15	75	820(6.3)	R	淡褐色高粘性液体	B-6B
n-C ₄ H ₉ -	(b)	KOH 粉末	5	140~150(滴下) 150~180(かきまぜ)	0.5 10	86	788(4.2)	R	淡橙褐色	B-4B
n-C ₆ H ₁₃ -		"	"	140~145(滴下) 150~160(かきまぜ)	1 12	88	1323(7.1)	"	淡 褐 色	O-7B
n-C ₈ H ₁₇ -		"	"	160~165(滴下) 165~175(かきまぜ)	1 7	85	850(3.5)	"	淡黄色ワックス 融点 16~18°C	D-3.5B
n-C ₁₂ H ₂₅ -		"	"							
C ₃ H ₇ -	(c)	KOH 粉末	3.3	60~65	120	80	1960(19)	R	褐色高粘性液体	E-19B
		"	3	95~100	50	84	1330(13)	"	"	E-13B
		"	"	120~130	26	90	1110(11)	"	黒褐色	E-11B
		トリエチル アミン	"	100~120	50	—	—	—	1ヵ年以上放置し たが重合せず	—
n-C ₄ H ₉ -		KOH 粉末	5	60~65	120	85	2800(22)	F	淡黄色高粘性液体	B-22B
		"	"	95~100	50	79	3030(23)	"	淡橙色	B-23B
		"	10	"	"	88	4010(31) 4350(33)	F OH	淡褐色	B-31B
		"	5	120~130	25	84	2200(17)	F	黒褐色	B-17B
i-C ₄ H ₁₁ -	"	"	57~60	150	93	2880(20)	"	淡黄色	A-20B	
2-エチル ヘキシル	"	1	120~130	200	—	—	—	6ヵ月以上放置し たが重合せず	—	
n-C ₈ H ₁₇ -	"	"	"	100	94	4600(25)	R	淡褐色高粘性液体	O-25B	
n-C ₁₂ H ₂₅ -	"	"	"	"	90	2660(11) 2710(11)	R OH	淡黄色ワックス 融点 22.5~24.5°C	D-11B	

* R: ラスト法 F: ベンゼンを溶媒とする氷点降下法 OH: OH% 測定法。

と、(1)トリエチルアミンのごとき3級アミン塩基は触媒効果が認められず、この点は酸化エチレンの重合の場合と異なる。(2)低重合度のポリマーを得るには常圧下の反応が適しており、特に(b)法によりやや高い温度で重合を行えば短時間で高収率の低重合物を得る。(3)やや高い重合度のポリマーを得るには封管法が適しており、この場合反応温度の低いほど長時間を要するが、より高重合物を与える。(4)一般にアルキル基鎖長の差異による重合性の変化は、顕著には認められないが、2-エチルヘキシルモノマーのみは新鮮な粉末 KOH 触媒を用いて封管重合を3回試みたにもかかわらず、常にモノマーが定量的に回収された。(5) KOH 粉末を触媒とする重合では一般に長時間を要するが、重合条件の適当な選択により各種のモノマーから平均重合度4~30のポリマーを高収率で得る。

2.1.2 酸性触媒による重合

a. 防湿管をつけた試験管中にモノマーを入れ0°C以下に冷却しておく。ここへ1~10%の無水四塩化スズを含む無水リグロインを少量加えて放置する。

b. 温度計、滴下漏斗、防湿管およびかきまぜ器を備えた三ツロフラスコ中にモノマーと同量以上の無水溶媒およびモノマーに対して1~5%の触媒を封入したアンブルを入れ、かきまぜ器の回転によりアンブルを碎き触媒を分散させる。内容物を-10~-5°Cに冷却してから、モノマーを温度が5°C以下に保たれるように留意しつつ徐々に滴下する。その後さらに0°C付近でしばらくかきまぜを続ける。

c. a. とほぼ同様な割合でモノマーに触媒溶液を

加え、封管中で80~100°Cに加温する。

これらの方法で得た生成物をエーテルに溶解し、高濃度(10%以上)のNaOH水溶液と振って触媒の分解を行ない(低濃度のアルカリを用いると乳化が起りエーテル層の分離を困難にする)2液層を分離する。エーテル層を水洗、乾燥後溶媒を留去してポリマーを得る。反応結果をまとめて第3表に示す。

実験結果を要約すると、本法によれば一般に収率、重合度がアルカリ触媒法の場合に比べやや低いが、ポリマーの着色はきわめて少なく脱色操作を要しない。また反応を要する時間も短い。BF₃(C₂H₅)₂Oを触媒として得たポリマーの平均重合度は測定法によって異なり、OH%法では氷点降下法での約2倍に近い結果を与える。おそらくポリマー端に触媒断片(エチル基)が結合しているためかと思われる⁹⁾。無水四塩化スズを触媒とする場合にも、OH%測定法による重合度測定値がやや大きい傾向はあるが、その差異はあまり大きくない。

両触媒法を通じて、得られるポリマーはいずれも水に不溶、ベンゼン、ピリジン、エーテル、ジオキサンなどに易溶、アルコール、アセトンなどには低重合物または長鎖のアルキル基をもつポリマーが易溶であるが、他のポリマーでは冷時難溶のことが多い。ポリマーの粘度は一般に高いが、その温度依存性は少ないようである。側鎖アルキル基の大きいポリマーほど、同一温度での粘性はやや低くなる傾向がある。

2.2 AGE ポリマーへの酸化エチレン付加

2.2.1 反応方法および経過

反応方法としてはカセイカリ粉末を触媒とする常圧下

第3表 酸性触媒による AGE の重合

モノマー R	重 合 条 件							精 製 ポ リ マ ー				
	方法	触 媒		溶 媒		温 度 (°C)	時間 (hr)	収率 (%)	平均 分子 量		備 考	番号 合成
		種 類	使用量*1 (g)	種 類	使用量*1 (g)				測 定 値 (重合度)	測 定 法*3		
n-C ₄ H ₉ -	(a)	SnCl ₄	0.02	リグロイン	1	0~10	10	<5	—	—	—	—
C ₂ H ₅ -	(b)	SnCl ₄	1.10	石油エーテル	40	-2~5	4	59	650 (6.4)	F	無色粘性液体	E-6A
n-C ₄ H ₉ -		"	0.75	リグロイン	30	-2~4	3.5	81	780 (6.0) 1020 (8.0)	R OH	"	B-6A
		BF ₃ (C ₂ H ₅) ₂ O*2	0.25	石油エーテル	"	-10~-5	6	50	1080 (8) 1870 (14)	F OH	"	B-8A
n-C ₈ H ₁₇ -		SnCl ₄	1.20	リグロイン	40	0~3	5	77	1310 (7)	R	微黄色 "	O-7A
n-C ₈ H ₁₇ -	(c)	SnCl ₄	0.15	リグロイン	5	80~100	20	32	560 (3)	R	淡黄色 高粘性液体	O-3A
n-C ₁₂ H ₂₅ -		"	0.15	"	"	"	"	40	1005 (4)	"	淡黄色 ワックス 融点 17~19°C	D-4A

*1 いずれもモノマー 25g に対する使用量

*2 Eastman Kodack 製品を1回蒸留して使用 沸点 124.5~126°C

*3 R: ラスト法, F: 氷点降下法(溶媒はベンゼン), OH: OH% 測定法

第4表 ポリグリシジルエーテルへの酸化エチレン付加

合成番号	疎水ベース			反応条件			生成物			
	構造	\bar{n}	平均分子量	触媒量 (%)	温度 (°C)	時間 (hr)	酸化エチレン付加量 (%)	基本モル比 EO/GE	外 観	水溶性*
S-12 (61)	$\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-$	12	185	1	135~140	5	61	6.6	淡黄色半固体	透明に可溶
P-20 (55)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array} \right)_n$	20	1120	3	130~135	5	55	1.6	淡灰色半固体	透明に可溶
P-20 (76)				"	"	6	76	4.2	淡褐色ワックス	"
E-8B (76)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array} \right)_n$	8	810	3	130~135	4	76	7.1	淡黄色半固体	透明に可溶
E-13B (59)		13	1330	2	135~140	6	59	3.3	淡橙色 "	"
B-6B (52)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{On}-\text{C}_6\text{H}_9 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array} \right)_n$	6.3	820	3	120~130	10	52	3.2	黄色半固体	白濁分散
B-6A (57)		6	780	2	130~135	12	57	4.0	"	薄白濁 大部分溶解
B-17B (63)		17	2220	5	140~150	8	63	5.0	淡黄色粘性ワックス	白濁分散
A-20B (40)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Oi}-\text{C}_8\text{H}_{11} \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array} \right)_n$	20	2880	2	135~140	9	40	2.2	淡褐色半固体	難溶 わずかに分散
A-20B (76)				4	140~145	15	76	10.5	淡灰色ワックス	分散 わずかに可溶
O-7A (64)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{On}-\text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array} \right)_n$	7.0	1310	2	130~135	17	64	7.5	黄白色ワックス	薄白濁分散
O-7B (71)		7.1	1323	1	150~160	8	71	10.3	"	"
D-3.5B (54)	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{On}-\text{C}_{12}\text{H}_{25} \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array} \right)_n$	3.5	850	1	150~160	5	54	6.5	淡褐色粘性ワックス	白濁分散
D-3.5B (74)				"	"	6	74	15.7	黄色ワックス	薄白濁分散
D-4A (74)		4.0	1005	2	135~140	10	74	"	"	"
D-11B (42)		11	2660	3	140~145	8	42	4.0	黄白色半固体	不 溶
D-11B (68)				"	"	10	68	11.7	黄白色ワックス	難溶 わずかに分散

*1: 反応増量より求めた生成物中の酸化エチレン結合重量

*2: EO: 酸化エチレン, GE: グリシジルエーテル

*3: 水に対し 0.5% の生成物を加えよくふりまぜたときの外観

酸化エチレン吹込法⁷⁾によった。反応に先立ち装置内空気が N_2 ガスまたはアルゴンガスで置換した。比較的分子量の AGE ポリマーの場合には酸化エチレンの吸収が順調で、4~8時間以内に予定の反応増量に達する。しかし高分子量あるいは長鎖アルキル基を含む AGE ポリマーの場合は、反応系の粘度、末端ヒドロキシル基濃度の低いことなどに原因すると思われるが、一般に吸収不順で相当長時間を要する場合が多かった。

2.2.2 反応結果(主として生成物の水溶性)

ポリ AGE 系ブロックポリマーの他に、比較物質として高純度の n-ドデカノールおよびポリプロピレンオキサイド (Dow Chem. Co 製品, 無色粘性液体, MW_n : 1120) に同様の方法で酸化エチレン付加を行なった試料をも合成した。これらの反応結果を第4表にまとめてあ

る。表示していないが数種の生成物について分子量測定を行なった結果では、いずれも原料ポリマーより高く反応増量に基づく計算値より一般にかなり低い値を得た。特に高分子量の原料ポリマーを用いたときにはその傾向が著しいので、疎水ベースに結合していないポリグリコールの副生量は一般の非イオン活性剤に比べやや多いと推測される。しかし単に AGE ポリマーとポリグリコールを混合加熱しただけでは水溶性ないし分散性の生成物は得られない。反応生成物は少なくともある程度以上のポリグリコール鎖と結合した予期のごときブロックポリマーを主体とするものと思われる。第4表の結果を要約すると、(1) 疎水ベースの分子量 2000 以下で、酸化エチレン付加量 55~60% 以上の場合は、一般の水溶性ないし高分散性の生成物を得るが、疎水ベースが高分子量のと

〔37〕

グリシジルエーテルおよびグリセリルエーテルを中間体とする界面活性剤

179

きは酸化エチレン高付加体でもかろうじて分散あるいは難溶である。しかし、たとえば表中の A-20B(40)のごとき高分子量疎水ベースに酸化エチレンを低度付加した難溶性生成物でも、水中で徐々に膨潤する性質があり、乳化分散に対する保護コロイドとしての応用も条件により可能と思われる。(2) ほぼ同程度の酸化エチレン付加量でかつ疎水ベースの分子量 2000 以下の生成物においても、側鎖アルキル基が長鎖のものほど水溶性の低下する傾向があり、AGE ポリマーの hydrophobic な性質はその重合度のみでなくアルキル鎖長に著しく依存している。したがってこれらブロックポリマーの水溶性は疎水ベースの重合度よりもむしろ分子量、アルキル鎖長および酸化エチレン鎖長により規定されると思われる。(3) 原料ポリマーの重合に、アルカリ、酸性いずれの触媒を用いたかは、最終生成物の水溶性にあまり影響していない。

2.3 ブロックポリマー水溶液の性質

2.3.1 曇点および粘度

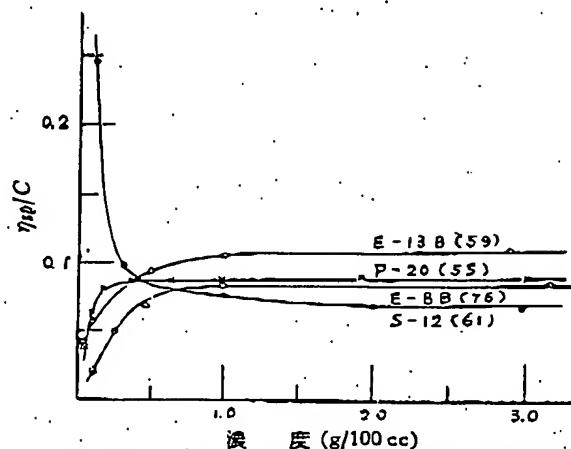
水溶性の生成物では通常の非イオン活性剤と同様に比較的シャープな曇点を示す。二、三の測定例を第5表に示す。しかし曇点と濃度あるいは推定される HLB 値と

第5表 ブロックポリマー水溶液の曇点

濃度 (%) 合成番号	曇点 (°C)		
	3	1	0.5
S-12 (61)	46.8	48.0	49.7
P-20 (55)	77.1	76.0	75.4
E-8B (76)	86.2	83.8	—
E-13B (59)	94.1	94.2	95.2

の関係に規則性がなく、ブロックポリマー型非イオン活性剤では、親水基長および疎水ベースの重合度に分布があるほか副生ポリグーロル量が多く、かつその生成量が一一定しないなど曇点に関係する因子がきわめて複雑なので、曇点を特性値として利用することは困難である。

水に透明に溶解する二、三の試料について、オストワルド型粘度計(蒸留水の流下時間 200~300 sec)を用い、 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 恒温槽中で濃度 5 g/100 cc 以下の希薄水溶液粘度を測定した。濃度と Reduced Viscosity (η_{sp}/C) の関係を第1図に示す。試料純度に関係があるので立入った論議はできないが、測定結果から明らかなことは、S-12(61)のごとき通常の(疎水基の一端のみに長鎖親水基を有する)非イオン活性剤とブロックポリマーとでは 0.5 g/100 cc 以下の低濃度範囲における粘度挙動の異なる点である。すなわち前者の関係曲線には濃度 0.1 g/100 cc

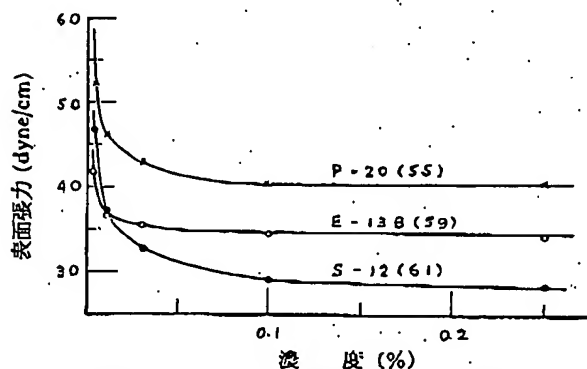


第1図 ブロックポリマーの希薄水溶液粘度 ($25 \pm 0.05^\circ\text{C}$)

以下(この濃度以下では測定精度が疑問とされるので図示していない)におそらく極大をもつと思われるのに対し、後者ではその傾向がない。しかし両者ともに 1.0 g/100 cc 以下のある濃度にそれぞれ明瞭な屈曲点をもち、この屈曲点濃度は次に示す表面張力-濃度曲線の屈曲点に大体対応しているため、ブロックポリマー型活性剤においても水溶液の粘度的挙動がミセル様集合体の生成に関連していると思われるが、その集合形態は通常の非イオン活性剤(S-12(61))に比べ生成の初期からむしろランダムコイルに近い糸まり状をとるのではないかと推測される。屈曲点以上の濃度では、その比粘度が主として疎水ベースの分子量の大小に依存しているように思われる。

2.3.2 表面張力

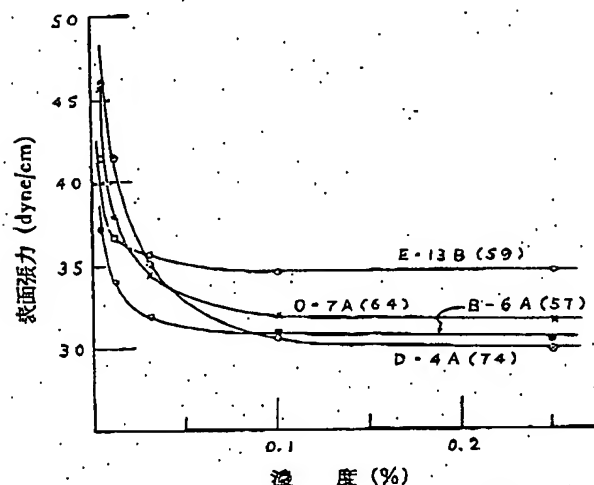
Du Nouy 型テンシオメーターを用い、 $27 \sim 29^\circ\text{C}$ の室温で測定した。まず標準型試料と AGE 系ブロックポリマーの代表例(E-13B(59))の比較を第2図に示す。S-12(61)のごときポリグリコールモノアルキルエーテル型に比べ、ブロックポリマー型活性剤は表面張力低下



AGE 系ブロックポリマーと標準型非イオン活性剤の比較
第2図 表面張力-濃度曲線 ($27 \sim 29^\circ\text{C}$)

能がやや劣るが、AGE 系は場合によりむしろプロピレンオキシド系よりもすぐれており、特に表面張力-濃度曲線の屈曲点、すなわち推定 cmc 濃度が低いので比較的濃度でかなりの表面活性を示す。

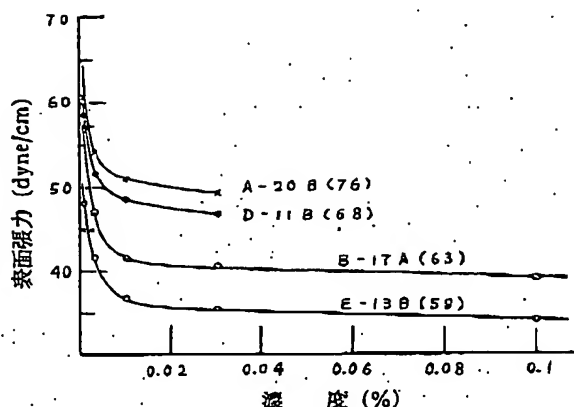
AGE 系ブロックポリマー中、疎水ベースの分子量 2000 以下 (可溶ないし高度分散性生成物) の場合の側鎖アルキル鎖長を異にする試料の比較を第 3 図に示す。側



第 3 図 側鎖アルキル鎖長の異なる可溶性ブロックポリマーの表面張力-濃度曲線 (27~29°C)

鎖アルキル基がエチルからドデシルの間では顕著な差異とはいえないが、アルキル鎖長の大きいほど表面張力低下能がややすぐれている傾向がある。

次にブロックポリマーの表面活性に及ぼす疎水ベースの分子量の影響を第 4 図に示す。これらの試料は水溶性に乏しく、きわめて低濃度でしか測定に供しえないが、疎水ベース分子量の過大 (2500 以上) は明らかに界面活性を著しく低下させるといえる。Bistline⁹⁾ らは α -スルホ脂肪酸の Allyl ester salt についてモノマーとポリマーの表面活性の差異を検討した結果、ポリマー (重合度約 10) の表面張力低下能、湿潤性、洗浄力などが非常に劣る一方、乳化分散力が比較的良いことを認めている。活



第 4 図 疎水ベース分子量の大きいブロックポリマーの表面張力-濃度曲線 (27~29°C)

性剤の類型としては本研究のブロックポリマーとやや異なり、同一に論ずるに問題はあがあるが、これらの結果はたとえ可溶性活性剤において Hydrophilic-Lyophilic-Balance が成立している場合でも、いわゆる表面活性の顕著な化合物としては、その分子量の大きさに限度があり、この限界以上ではむしろその特性が高分子的保護コロイド性に移行することを示すと考えられる。

2.3.3 起 泡 性

0.6 l のスチーベル型フラスコを用い 40 cc の試料液を次の条件でふりまぜ起泡泡させ、その泡面と液面の読みを観測した。

温度: $30 \pm 1^\circ\text{C}$, 試料濃度: 0.25, 0.05%, ふりまぜ: 験液の入ったフラスコを恒温槽中に 15 分間置いた後取り出し、1 分間 100 回上下ふりまぜてから恒温槽に戻したときを時間 0 とする。1, 3, 5, 10 分後にそれぞれ泡面、液面の読みを取った。

結果の表示: 中川の取扱⁹⁾を準用して測定結果を処理した。その結果を第 6 表に示す。

起泡係数 (FC) = 泡容積 \times 泡化液量

泡の比容 (FV) = 泡容積 / 泡化液量

泡消率 (DFC_t) = $(FC_1 - FC_t) 100 / FC_1$

第 6 表 ブロックポリマー水溶液の起泡泡性

濃 度(%)	0.25				0.05				
	試 料	$FC_1(a)^{*1}$	FV_3	DFC_3	DFC_{10}	$FC_1(a)^{*1}$	FV_3	DFC_3	DFC_{10}
n-C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na ^{*2}		1265 (186)	88	52	80	145 (35)	13	44	75
イゲボンT ^{*3}		3030 (416)	274	45	76	700 (70)	34	61	78
S-12 (61)		2340 (233)	110	58	80	539 (62)	17	55	72
P-20 (55)		66 (32)	14	80	98	3 (5)	8	77	99

(39)

グリシジルエーテルおよびグリセリルエーテルを中間体とする界面活性剤

181

E-13B (59)	102 (47)	21	48	88	65 (16)	16	74	95
B- 6A (57)	120 (54)	22	62	92	43 (12)	12	61	90
O- 7A (64)	43 (18)	15	75	94	5 (5)	11	52	83
D- 4A (74)	8 (6)	6	40	76	3 (4)	8	58	82

* (a) カッコ内は実際の起泡容積 cc を示す

** 純粋合成試料

*** 市販品

第 7 表 ブロックポリマーの湿潤力 (40°C)

試 料	沈 下 時 間 (sec)				
	0.5 %	0.25 %	0.1 %	0.05 %	0.025 %
n-C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	5.3	8.6	36.2	126	沈下せず*
S-12 (61)	4.0	5.2	13.2	25.2	73.5
P-20 (55)	28	87	315	沈下せず*	—
E-8 B (76)	144	354	沈下せず*	—	—
E-13B (59)	31.4	74.0	221	沈下せず*	—
B- 6A (57)	460	沈下せず*	—	—	—
O- 7A (64)	840	"	—	—	—
D- 4A (74)	沈下せず*	—	—	—	—

* 20分間以内に沈下しないもの

ブロックポリマー型の試料はいずれも、他の一般の標準型活性剤に比べ、起泡係数は著しく小、泡の比容も概して小、泡の持続性も悪く全般的に起泡性のきわめて少ないことが認められる。AGE系ブロックポリマーでは側鎖アルキル基が長鎖のものほど起泡性がやや低くなる傾向にあるが、オクチル以上の長鎖基をもつ試料は水分散液であり、直接比較することに若干問題がある。

2.3.4 木綿に対する湿潤性

測定は木綿キャンパス (No. 6) の半微量ジスク強制沈下法¹⁰⁾により 40°C で行なった。測定結果を第 7 表に示す。ブロックポリマー型試料は、いずれも低分子量の標準試料に比べかなり湿潤性が劣り、特に側鎖アルキル基の大きい AGE系ブロックポリマーほどその傾向がはなはだしい。

3. 結 言

本報で取り扱われたブロックポリマーはいずれも疎水ベースおよび付加ポリオキシエチレンの重合度分布が明らかにされておらず、また各試料について不定重合度の副生ポリグリコール (特に酸化エチレン高度付加体ほ

ど多量)を含んでいると思われる。これらの諸点を明確にしてポリマーの性質を論ずることは望ましいが、実験的な困難が多い。ポリグリコールの除去に関しては、すでに二、三の方法が指摘されており^{11),12)}、著者もなお検討中であるが、本研究の場合に満足しうる方法 (特に重合度の高いポリグリコールの除去) がない。しかし食塩水洗浄法¹¹⁾によってある程度脱ポリグリコールされた試料および Carbowax (P_n : 27, 90) を最高 30% まで添加した試料について、原試料との性質の比較を試みたところ、多少の異同はあるが著しい変化は認められなかった。結局、本報では AGE ポリマーを疎水ベースとして、ほぼプロピレンオキサイド系に近い性質をもつブロックポリマー型非イオン性活性剤の得られることを示し、これらの二、三の性質および疎水ベースの平均分子量、側鎖アルキル基の鎖長との関係について定性的な傾向を示した。

付 記: 本研究にあたり終始ご援助を賜った京都大学小田教授に深謝申し上げます。酸化エチレンを供与された日本曹達株式会社に対し厚く謝意を表します。研究の一部は日化秋季研究発表会 (1955, 11, 東京) で発表した。

文 献

- 1) T.H. Vaughn, H.R. Suter, L.G. Lundsted and M.G. Kramer: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 28, 294 (1951); T.H. Vaughn, D.R. Jackson and L.G. Lundsted: *ibid*, 29, 240 (1952)
- 2) 古川, 小田: 工化, 55, 673 (1952)
- 3) 桑村: 工化投稿中
- 4) A. Noshay and C.C. Price: *J. Polymer Sci.*, 34, 165 (1959)
- 5) C.L. Ogg, W.L. Porter, and C.O. Willits: *Ind.*

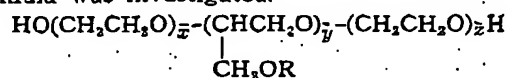
- Eng. Chem. Anal. Ed.*, 17, 394 (1945)
- 6) H. Meerwein, U. Eisenmenger and H. Matthiae: *Ann.*, 566, 150 (1950)
- 7) 桑村: 高化, 7, 73, 79 (1950)
- 8) R.G. Bistline, A.J. Stirton, J.K. Weil and W.S. Port: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 33, 44 (1956)
- 9) 中川: 工化, 34, 55 (1931)
- 10) 木村: 学振第120委員会報告(昭和29年度)
- 11) J.D. Malkemus and J.D. Swan: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 34, 342 (1957)
- 12) 中川, 中田: 工化, 59, 710 (1956)

Studies on the Surface Active Derivatives of Glycidyl- and Glyceryl-Ethers

II. Preparation of Nonionics of Block Copolymer Type from Alkyl Glycidyl Ethers

By Tsunehiko Kuwamura*

For the purpose of obtaining low-foamable nonionics, preparation of block copolymers having next general formula was investigated.



By polymerization of glycidyl alkyl(ethyl~dodecyl) ethers with alkali or acidic catalysts, the lower polymers (P_n : 4~30) (I) hydrophobic were obtained. Polyadditions of ethylene oxide to (I) of lower mol. wt. (<2500) gave easily soluble or dispersible in water, considerably surface active products (II). (II) are comparable to propylene oxide-ethylene oxide copolymer in the low foamability. When (I) are higher mol. wt. (>2500~3000) and contain longer alkyl side chain(amy~dodecyl), solubility and surface activity of the obtained products (III) are generally poor, irrespectively contents of polyoxyethylene. However, (III) remarkably swell in water.

* Faculty of Engineering, Gunma University (Tenjincho, Kiryu, Gunma)